

на 17 – 33 %. При этом с уменьшением содержания измельчаемого материала в загрузке эффективность процесса помола возрастает.

**Список литературы:** 1. *Науменко К.Ю.* Автоколебания внутрикамерной загрузки барабанной мельницы / *К.Ю. Науменко* // Научные исслед., наносистемы и ресурсосберегающ. технологии в стройиндустрии: Междунар. науч.-практич. конф., 2007 г.: сб. докл. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. – Ч. 7: Энергосберегающ. технол. комплексы и оборуд. для пр-ва строит. материалов. – С. 81 – 83. 2. *Науменко К.Ю.* Нестійкі режими обертання барабанних млинів / *К.Ю. Науменко* // Вісник НУВГП. – 2006. – Вип. 2(34), Ч. 2. – С. 111 – 119. 3. *Дейнека К.Ю.* Стійкість руху внутрішньокамерного завантаження барабанного млина / *К.Ю.Дейнека* // Вісник НУВГП. – 2008. – Вип. 3(43). – С. 250 – 257. 4. *Науменко К.Ю.* Застосування методу візуалізації для визначення змінних інерційних параметрів внутрішньокамерного завантаження барабанного млина / *К.Ю.Науменко* // Вісник НУВГП. – 2007. – Вип. 4(40), Ч. 3. – С. 9 – 16. 5. *Дейнека К.Ю.* Експериментальне визначення динамічних параметрів внутрішньокамерного завантаження барабанного млина методом візуалізації / *К.Ю.Дейнека* // Зб. наук. праць (галуз. машинобудування, буд-во). – Полтава: ПолтНТУ, 2009. – Вип. 23., Т. 1. – С. 123-133. 6. *Дейнека К.Ю.* Експериментальне визначення характеристик автоколивальних внутрішньокамерного завантаження барабанного млина методом візуалізації / *К.Ю.Дейнека* // Вісник. НУВГП. – 2009. – Вип. 3(47), Ч. 2. – С. 351 – 358.

*Поступила в редколлегию 15.07.2010*

УДК 666.32/36

**В.В. КОЛЕДА**, канд. техн. наук, провід. наук. співроб.;  
**О.С. МИХАЙЛЮТА**, канд. техн. наук, наук. співроб.;  
**Т.О. ШЕВЧЕНКО**, канд. техн. наук, доц.;  
**Ю.В. ДІДЕНКО**, студент, **Є.В. АЛЕКСЄЄВ**, мол. наук. співроб.  
ДВНЗ «УДХТУ», м. Дніпропетровськ

## **ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ КАОЛІНІВ ТУРБІВСЬКОГО РОДОВИЩА В КЕРАМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ**

В статті приведені результати комплексних досліджень каолінів Турбівського родовища та аналіз можливості їх застосування в різних керамічних технологіях. Встановлено хімічний, мінералогічний та гранулометричний склади дослідних каолінів, а також визначено їх основні технологічні властивості (особливості спікання, білизну у сухому та прожареному стані. За результатами досліджень подано рекомендації щодо використання сировини.

In the article are proposed complex researches the results of Turbovsky deposit kaolin's and analysis the possibility of their application in different ceramic technologies. The chemical, mineralogical and grain-size compositions of experimental kaolin's and basic technological properties (features of burning, linen in the dry and others) are studied. As a result of researches the recommendations to the use of raw material are given.

Каолін – цінна гірська порода, яка відома та використовується людиною тисячі років, і до теперішнього часу залишається потрібною завдяки своєму складу та унікальному комплексу фізико-хімічних властивостей.

Україна одна з небагатьох територій земної поверхні, яка має великі поклади цієї глинистої сировини, більшість яких ще залишаються не опанованими. В природі існують три види каолінів [1] – первинні, вторинні та лужні, які суттєво відрізняються за складом, але всі вони в якості основного компонента містять глинистий мінерал каолініт ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Первинні каоліни, як правило, підлягають збагаченню, оскільки містять велику кількість супутніх матеріалів, таких, як кремнезем, оксиди та силікати заліза, титану, лужних та лужноземельних металів, наявність яких ускладнює подальше використання даної сировини. Вторинні каоліни мають більш однорідний мінеральний склад з незначною кількістю домішок. Лужні каоліни включають додатково залишки материнської породи – польового шпату.

Вказані глинисті матеріали мають дуже широке використання і залишаються незамінними у виробництві вогнетривів, тонко керамічних виробів, паперу, гуми, фарб, полімерів ін.

На території України відомо багато родовищ та проявів каолінів, з них найбільш вивчені первинні каоліни Просянівського, Глуховецького, Берегівського, а також вторинні Полозького, Мурзинського та Володимирського родовищ. У зв'язку з поступовим їх вичерпанням, актуальними є дослідження, спрямовані на пошук та вивчення каолінів нових покладів і родовищ, а також можливості розширення галузей застосування вже відомих. Так, вже знайшли застосування у виробництві вогнетривів, гуми та технічних тканин первинні каоліни досить крупного родовища, розташованого поблизу с. Турбів в Вінницькій області, але даних на предмет використання цих каолінів у керамічних виробництвах в літературі не наведено.

Метою роботи було проведення комплексних досліджень глинистих матеріалів Турбівського родовища. Проби були відібрані з 6 свердловин на різних глибинах (від 5 до 39 м) за схемою, приведеною на рис. 1. Результати визначення їх хімічного складу представлені в табл. 1.

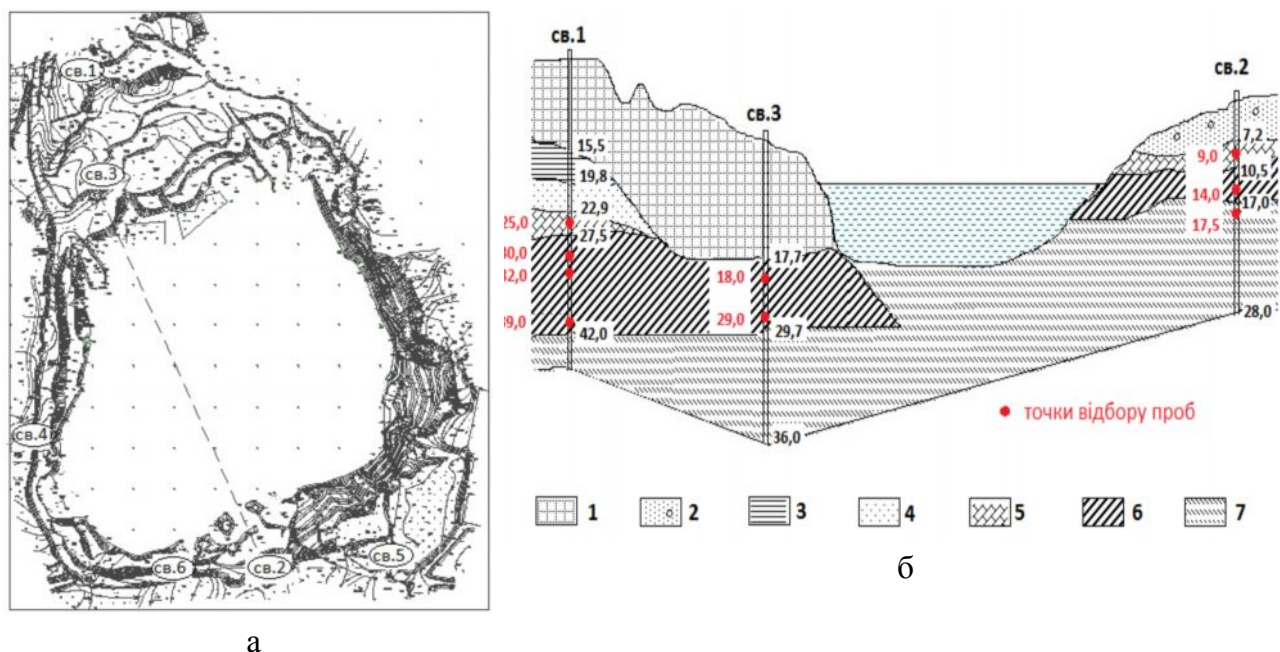


Рис. 1. Схема розташування свердловин (а)  
та відбору проб в свердловинах 1 – 3 (б):

- 1 – суглинок важкий пілуватий, жовто-сірий, сірий, туго- та м'якопластичний, з тонкими прошарками піску дрібного з включеннями гравію до 5 % та окремих глиб каоліну;  
2 – пісок дрібний світло-сірий, жовто-сірий, 3 – глина темно-сіра напівтверда,  
4, 5 – твердий та напівтвердий каолін з включеннями дресви та щебеню гранітоїдів  
40 – 45 %, зберігає структуру материнської породи,  
7 – граніт, кварц дуже низької міцності

Таблиця 1

Хімічний склад проб дослідних матеріалів

№ свердлов./ (глибина, м)	Вміст, в мас. %								SiO <sub>2</sub> вільн	ВПП
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O		
1 / (25,0)	60,6	27,1	0,96	0,62	0,10	0,14	0,25	0,05	23,2	10,30
1 / (30,0)	63,6	23,0	0,98	0,66	0,20	0,16	0,18	0,05	27,5	10,48
1 / (32,0-39,5)	63,0	22,9	2,20	0,64	0,17	0,35	3,55	0,34	14,0	7,02
2 / (9,0-14,0)	60,2	27,5	0,84	1,00	0,10	0,10	0,10	0,05	21,0	10,35
2 / (17,5)	58,0	27,4	2,80	0,96	0,13	0,50	0,10	0,05	17,0	9,90
3 / (18,5-29,0)	63,0	19,3	3,50	0,62	0,45	0,48	4,25	1,10	20,0	5,88
4 / (13,0-17,0)	56,2	30,3	1,00	1,54	0,10	0,10	0,10	0,05	14,9	10,90
4 / (19,0)	56,0	27,9	2,40	0,75	0,10	0,10	0,10	0,05	13,7	12,20
4 / (22,0-25,5)	64,4	22,0	2,30	0,80	0,12	0,38	3,20	0,29	29,6	6,25
5 / (23,0-25,0)	57,2	27,9	2,70	1,21	0,10	0,10	0,10	0,05	15,0	10,45
5 / (31,0-37,0)	59,8	23,7	4,00	1,08	0,10	0,51	1,90	0,18	28,6	7,45
6 / (5,0-13,5)	69,5	20,0	1,00	0,95	0,24	0,14	0,10	0,05	16,5	7,85
6 / (15,0-18,0)	72,0	18,0	1,56	0,95	0,24	0,14	0,10	0,05	16,5	6,74

З приведених результатів видно, що найбільш високий вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в межах 27,1 – 30,3 % характерний для проб, відібраних у верхніх шарах свердловин № 1/(25,0) м; № 2/(9,0 – 14,0) м; № 4/(13,0 – 17,0) м та № 5/(23,0 – 25,0) м; декілька менші показники для каолінів свердловини №6 ( 5,0 – 13,0) м.

При збільшенні глибини відбору проб вміст оксиду алюмінію в них знижується, а забарвлюючих та легкоплавких сполук – збільшується, що можна пояснити природними процесами утворення каолінів: у верхніх шарах розташовані нормальні каоліни, які є кінцевим продуктом повної каолінізації в результаті вивітрювання гранітоїдних материнських порід, які містять польові шпати, тоді як середні шари представлені лужними каолінами, що є перехідними продуктами при вказаних перетвореннях [2].

Важливе значення при визначенні придатності сировини для виготовлення різних керамічних виробів мають її мінералогічний та гранулометричний склади. Наявність тих чи інших мінералів та домішок в дослідних каолінах оцінювали за результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2).

З приведених рентгенограм видно, що верхні шари каолінової руди в якості основних мінералів містять каолініт  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (дифракційні максимуми  $d = 7,19; 3,57; 2,34; 1,48; 1,28 \text{ \AA}$ ) та кварц  $\beta\text{-SiO}_2$  ( $d = 4,25; 3,34; 2,46; 2,28; 1,81; 1,54; 1,37 \text{ \AA}$ ), при цьому кількість домішок мінімальна у порівнянні з пробами, відібраними на більших глибинах.

Так, майже вільні від домішок проби із свердловин № 1/(25,0 м), № 2/(9,0 – 14,0 м), № 4/(13,0 – 17,0 м) та № 6/(5,0 – 13,5 м); проби свердловини № 5/(23,0 – 25,0 м) мають у своєму складі невелику кількість ільменіту ( $\text{FeTiO}_3$ ).

Зі збільшенням глибини відбору проб зустрічаються забарвлюючі оксиди (заліза, титану), при цьому вони можуть як входити до структури різних мінералів – гідрослюди (глауконіта  $\text{K}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), так і зустрічатись у вигляді окремих включень – ільменіту, магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) та рутилу  $\text{TiO}_2$ , які внаслідок їх невеликого вмісту рентгенофазовим аналізом не фіксуються, але визначаються петрографічним аналізом.

Окрім того, на більших глибинах в руді зустрічаються також домішки мінералів групи гранатів – альмандину  $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  – в свердловинах № 1/(35,5 – 39,5 м), № 2/(17,5 м), № 4/(28,5 м), № 5/(27,0 – 31,5 м) та № 6/(18,0 м). Також, в нижніх шарах відбору проб в деяких свердловинах (№ 1/(32 – 39,5 м) та № 4/(22,0 – 25,5 м) визначається наявність мікрокліну  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ .

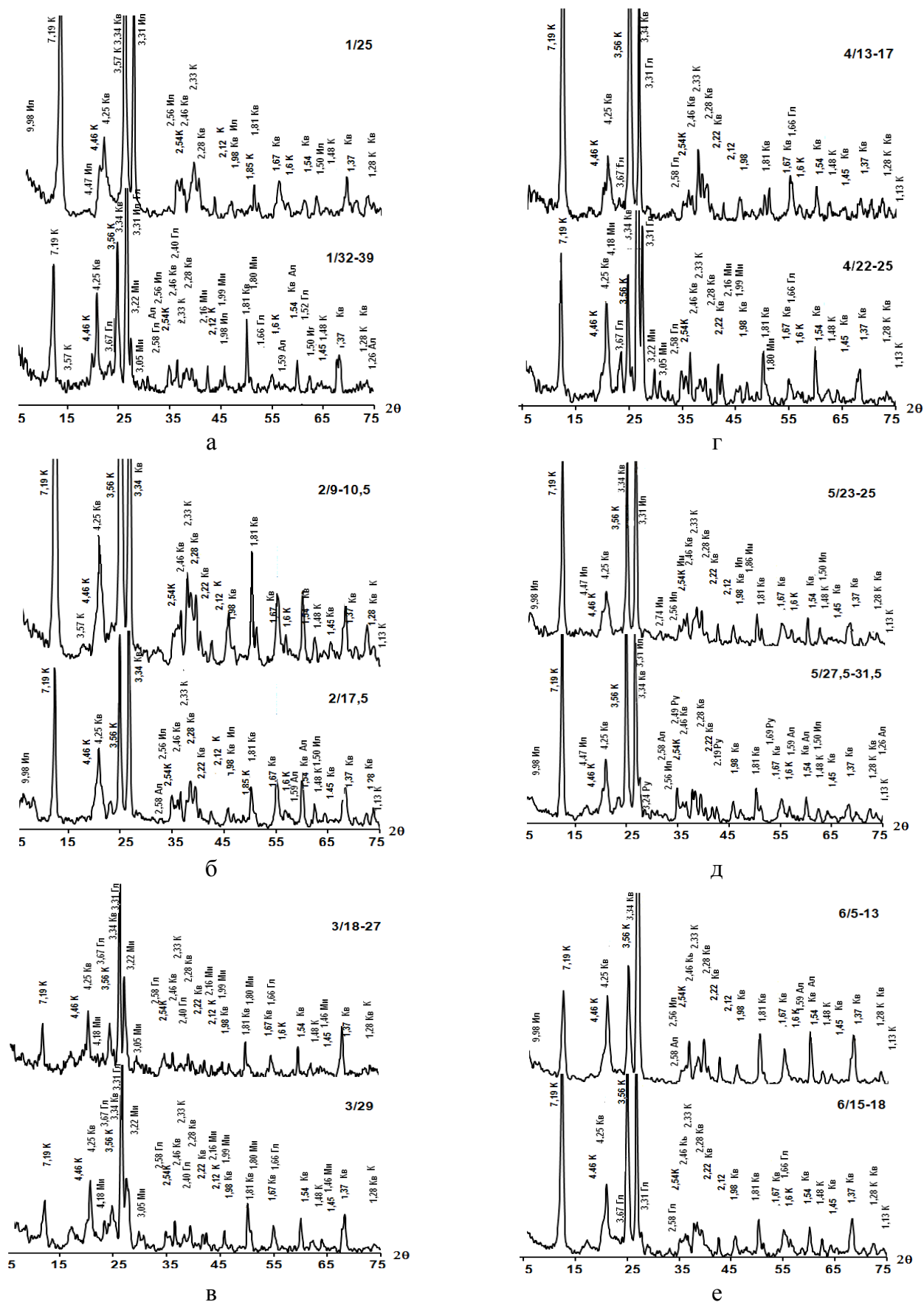


Рис. 2. Рентгенограми дослідних каолінів:  
 К – каолініт, Кв – кварц, Ми – Мікроклін,  
 Гл – глауконіт, Ил – іліт, Ал – альмандин, Ру - рутил

Необхідно зазначити, що проби, відібрані з різних глибин свердловини № 3, відзначаються відносною сталістю мінералогічного складу, але містять більшу кількість забарвлюючих домішок.

Диференційно-термічний аналіз дослідних глинистих матеріалів показав (рис. 3) деякі відмінності в їх поведінці при нагріванні до 1000 °С.

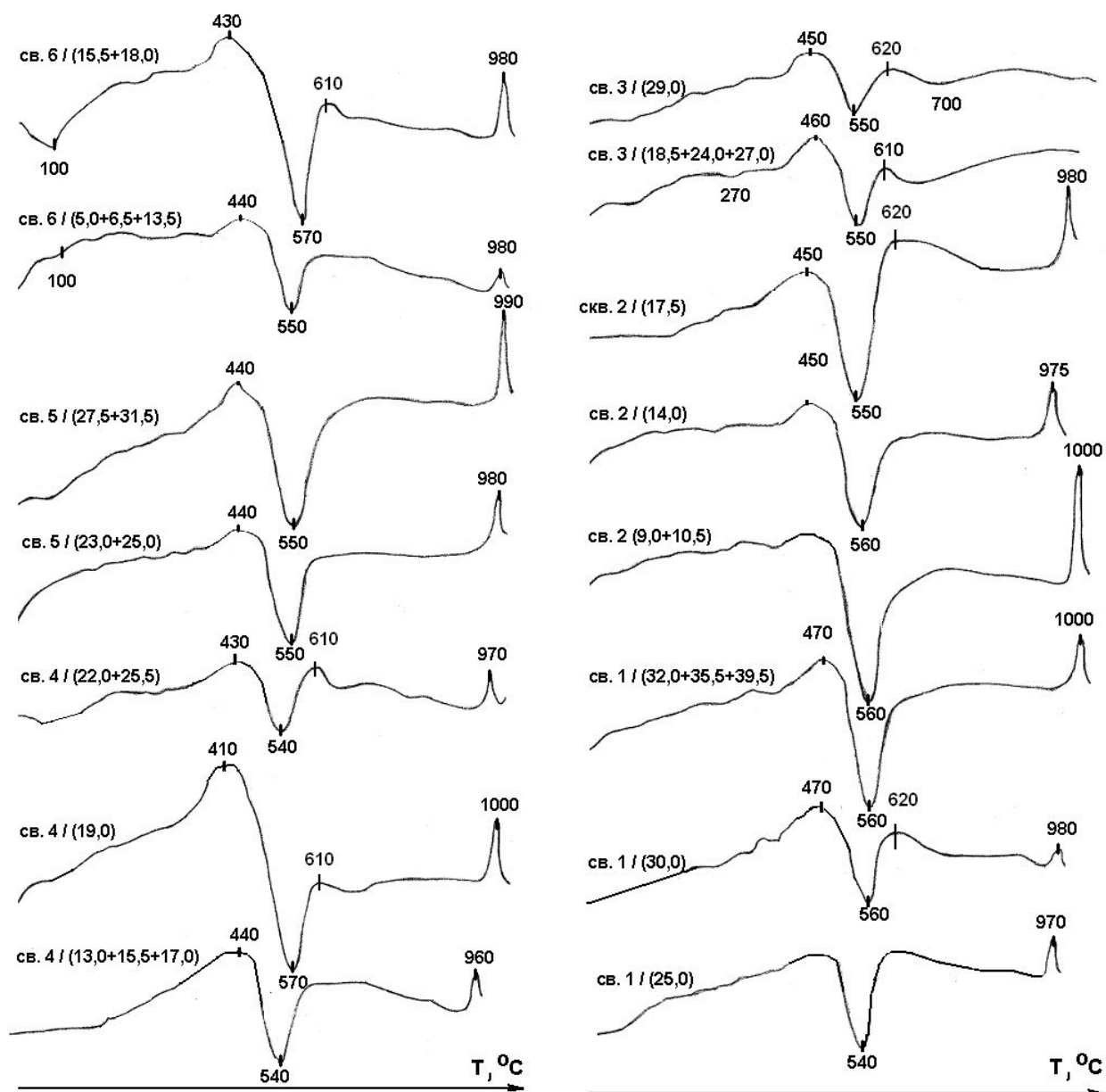


Рис. 3. Криві ДТА дослідних матеріалів

На всіх термограмах присутній ендоефект при 520 – 570 °С, який пов'язаний з видаленням хімічнопов'язаної води із структури каолініту.

Окрім того, даний ефект співпадає з ендоефектом при 575 °С, який свідчить про модифікаційні перетворення  $\beta$ - в  $\alpha$ - кварц, що супроводжуються також зміненням об'єму даної модифікації кремнезему [3].

Невеликий екзоефект в межах температур 430 – 480 °С, як правило, свідчить про наявність в глинистій сировині домішок гідрослюдистих матеріалів (іліту, глауконіту), при цьому піки найбільшої інтенсивності присутні на термограмах проб середніх шарів залягання.

Вказане пояснюється природою гідрослюдистих мінералів, які є перехідною ланкою при переродженні гранітів в каоліни [4].

Екзоефект в межах 610 – 620 °С свідчить про перетворення залізовміщуючих мінералів, що на практиці проявляється в зміненні забарвлення після термічної обробки матеріалу; при цьому дані ефекти відмічаються на термограмах проб, відібраних в нижніх шарах, тобто більш забруднених залізистими домішками.

Екзоефект в інтервалі температур 960 – 1000 °С обумовлений кристалізацією первинного муліту, при цьому температура початку цього ефекту залежить від ступеня досконалості кристалічної решітки каолініту [5].

Так, для каолінів верхніх шарів, коли природній процес утворення каолініту практично завершений та його частки вже мають досить високий ступінь досконалості кристалічної структури, екзоефект спостерігається при більш низьких температурах (св. № 1/25,0 м – 970, № 2/14,0 м – 975, № 4/13,0 – 17,0 м – 960 °С і т.д.).

Відсутність такого екзоефекту на термограмах проб, відібраних в свердловині № 3 пояснюється вельми низьким вмістом глинистої складової ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  19,0 мас. %), а також наявністю значного вмісту лужних оксидів (більше 5 мас. %), які разом із залізистими домішками сприяють утворенню в процесі нагріву склофази, що пригнічує кристалізацію первинного муліту.

Аналіз гранулометричного складу (табл. 2) показав, що в цілому, практично в усіх відібраних пробах вміст тонкодисперсної фракції, представленої глинистими мінералами, складає більше 50 мас. %, при цьому найбільша їх кількість (від 70 до 90 мас. %) спостерігається у верхніх шарах залягання каолінової руди, а в нижніх – найменша (в деяких пробах не перевищує 44 мас. %).

Виключення характерні для проб, відібраних по всіх глибинах свердловини № 3 – в них вихід глинистої фракції низький (36 – 44 %).

Однією з важливіших характеристик каолінів, яка впливає на можливість їх застосування в різних галузях виробництва є білизна в сухому та прожареному стані.

Для цього каоліни збагачували проціджуванням шлікеру через сито №

0063, підсушували його до вологості 30 – 32 % та відливали зразки-плиточки, на яких вимірювали білизну каолінів до та після прожарювання при 700 і 1250 °С (рис. 4).

Таблиця 2

Гранулометричний склад дослідних глинистих матеріалів, мас. %

№ свердловини	Глибина відбору, м	Фракційний склад за розміром, мм		
		більше 0,63	0,63-0,063	менше 0,063
1	25,0	25,0-27,0	3,0-5,0	69,0-71,0
	30,0	34,0-36,0	4,0-6,0	60,0-62,0
	32,0	31,0-33,0	6,0-8,0	60,0-62,0
	35,5	39,0-41,0	11,0-13,0	48,0-50,0
	39,5	47,0-49,0	9,0-11,0	41,0-45,0
2	9,0	19,0-21,0	3,0-5,0	76,0-78,0
	10,5	23,0-25,0	4,0-6,0	71,0-73,0
	14,0	28,0-30,0	10,0-12,0	59,0-61,0
	17,5	29,0-31,0	7,0-9,0	62,0-64,0
3	18,5	56,0-59,0	5,0-7,0	36,0-38,0
	21,0+24,0	41,0-43,0	15,0-17,0	42,0-44,0
	27,0+29,0	40,0-42,0	16,0-18,0	42,0-44,0
4	13,0	3,0-5,0	3,0-5,0	92,0-95,0
	15,0+17,0	18,0-20,0	2,0-4,0	77,0-79,0
	19,0	12,0-14,0	6,0-8,0	80,0-82,0
	22,0+25,0	38,0-40,0	12,0-14,0	48,0-50,0
5	23,0	29,0-31,0	4,0-5,0	64,0-66,0
	25,0	22,0-25,0	4,0-5,0	71,0-73,0
	27,5	24,0-26,0	16,0-18,0	57,0-59,0
	31,5	24,0-26,0	16,0-18,0	57,0-59,0
6	5,0+6,5	32,0-34,0	8,0-10,0	58,0-60,0
	13,5	7,0-9,0	60,0-62,0	31,0-33,0
	15,5	13,0-15,0	11,0-13,0	73,0-75,0
	18,0	4,0-6,0	37,0-39,0	56,0-58,0

Аналіз одержаних результатів дозволив встановити, що більш високі показники білизни після збагачення та термообробки при 1250 °С мають каоліни, відібрані у верхніх шарах свердловин, так як коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ) для цих проб складає, %: св. № 1/25 м – 79,9/85,8; св. № 2/9 м – 83,2/91,2; св. № 2/10,5 м – 81,1/86,5; св. № 4/15,5+17,0 м – 78,6/80,2; св. № 6/5 м – 73,8/87,5. При температурі прожарювання 700 °С для цих каолінів спостерігається різке зниження білизни, яке навіть менше аналогічного показника збагачених каолінів до випалу. При подальшому підвищенні температури до 1250 °С – білизна каолінів покращується. У каолінів нижніх шарів зі зростанням температури також спостерігається підвищення білизни.



Окрім того, практично в усіх свердловинах для глинистих матеріалів нижніх шарів після прожарювання при 1250 °С спостерігається появлення темних краплень у вигляді «мушки» різної інтенсивності, що свідчить про наявність залізовміщуючих домішок. Глинисті матеріали, відібрані в свердловині № 3, відрізняються зниженими показниками білизни як висушених збагачених проб, так і після їх прожарювання при зазначених температурах.

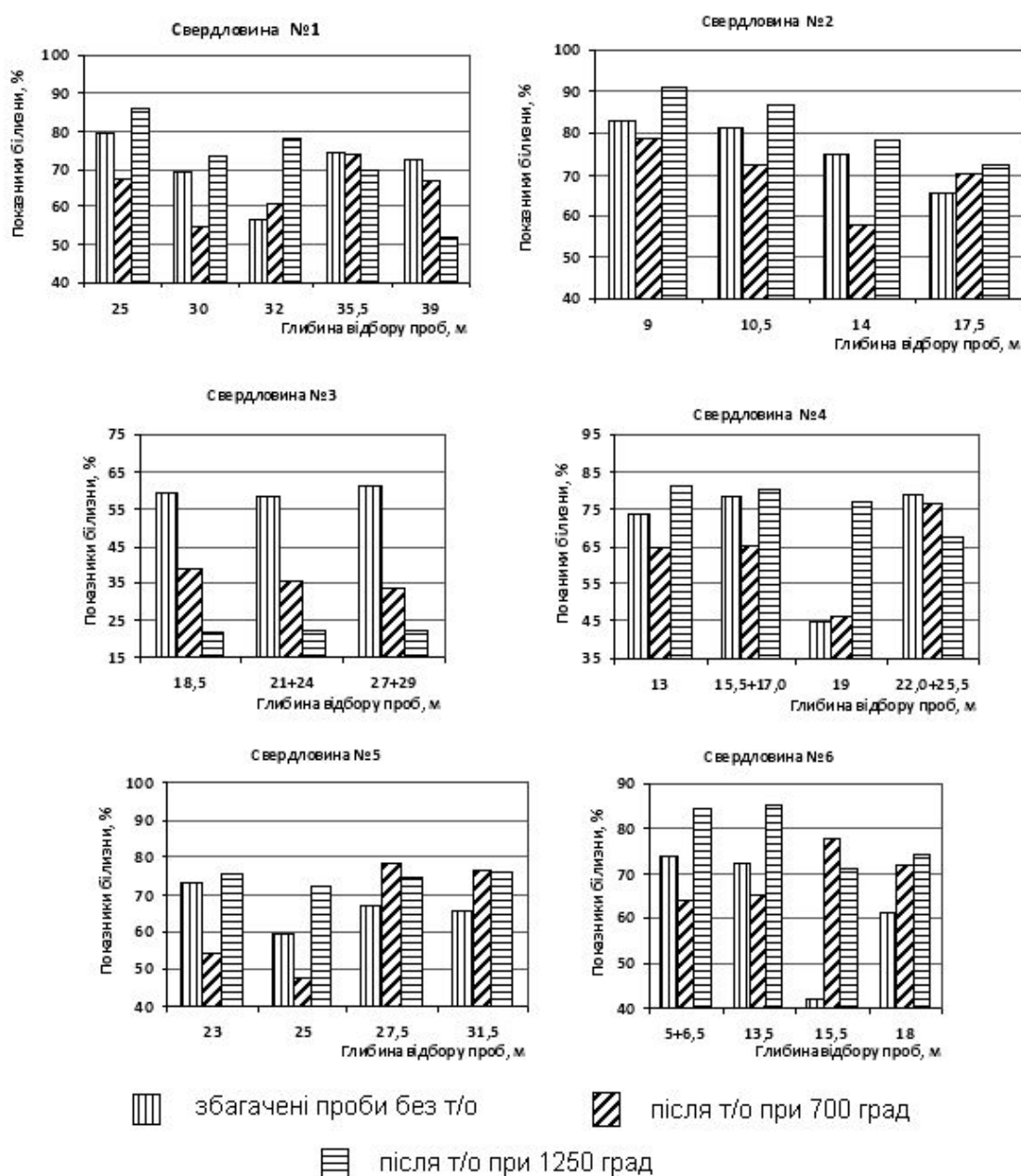


Рис. 4. Показники білизни (КДВ) дослідних проб каолінів

Отже, результати проведених досліджень показали, що каоліни Турбівського родовища, відібрані у різних свердловинах та на різних глибинах відрізняються за основними показниками, які треба враховувати при визначенні

можливості їх застосування.

Каоліни за відносно високим вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (27 – 30 мас. %), низьким  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  (до 1,0 – 1,5 %), відібрані в верхніх шарах свердловин № 1/(25,0) м, № 2/(9,0 – 14,0) м, № 4/(13,0 – 17,0) м та № 5/(23,0 – 25,0) м, після збагачення можуть бути використані в масах для фарфоро-фаянсових виробів (побутового посуду, санітарної кераміки, тощо) [6].

Збагачення каолінів традиційним мокрим способом дозволить збільшити вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 33 – 34 %; особливо перспективні для збагачення каоліни зі св. № 1/(25,0 – 30,0) м, № 2/(9,0 – 10,5) м та № 4/(13,0 – 19,0) м, в яких вихід фракції менше 0,063 мкм складає відповідно 60 – 71 %, 71 – 78 % та 77 – 95 %.

Інтерес також представляють каоліни, відібрані в свердловинах № 1/(32 – 39,5 м), № 3/(18,5 – 29,0 м), № 4/(22,0 – 25,5 м) и № 7/(24,5 м), оскільки вони вміщують підвищену кількість оксидів калію та натрію (3,35 – 5,35 %). Такі каоліни можуть бути застосовані в незбагаченому вигляді в якості комплексної сировини для зниження температури випалу керамічних виробів [7]. Але внаслідок підвищеного вмісту в них забарвлюючих оксидів ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ), їх можна використовувати у виробництві клінкерної цегли [8], черепиці або брущатки в якості основного компоненту керамічної маси. Аналогічне застосування можуть знайти глинисті матеріали в незбагаченому вигляді, відібрані в районі св. № 3, що знаходяться на усіх глибинах.

**Список літератури:** 1. Каолины Украины: справочник / Под общ. ред. Ф.Д. Овчаренко. – К.: Наукова думка, 1982. – 366 с. 2. Солодкий Н.Ф. Щелочные каолины Урала / Н.Ф. Солодкий, М.Н. Солодкая, А.С. Шамриков // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 28 – 29. 3. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с. 4. Викулова М.Ф. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин / М.Ф. Викулова. – М.: Гос. научно-техн. изд. лит-ры по геологии и охране недр, 1957. – 445 с. 5. Юсупова А.А. Влияние степени кристалличности каолинита на спекание масс для санитарного фарфора / А.А. Юсупова // Труды НИИстройкерамики. – М.: Госстройиздат. – 1989. – Вып. 64. – С. 73 – 78. 6. Мороз И.И. Фарфор. Фаянс. Майолика / И.И. Мороз. – Киев: Техніка, 1975. – 351 с. 7. Коледа В.В. Исследование свойств щелочного каолина и возможности его использования в составе низкотемпературных фарфоровых масс / [В.В. Коледа, Т.А. Шевченко, Е.С. Михайлюта и др.] // Вестник НТУ "ХПИ". – 2004. – № 33. – С. 77 – 83. 8. Пат. 85355 Украина. МПК С 04 В 33/24 Сировинна суміш для виготовлення керамічних виробів / Коледа В.В., Михайлюта О.С. Алексеев Е.В., Цибулько Е С; № а 2008 07127; заявл. 22.05.08; опубл. 12.01.09, Бюл. № 1.

Надійшла до редколегії 20.08.2010